

致密烧结刚玉在铁沟料中的应用研究

陈要生 赵义 宋雅楠 吴斌

浙江自立新材料股份有限公司 浙江上虞 312300

摘要：本文以含硅灰和无硅灰 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 铁沟浇注料体系为基础，引入 3 种不同的刚玉骨料（板状烧结刚玉、致密烧结刚玉、致密电熔刚玉），研究了致密烧结刚玉及其他不同种类刚玉骨料对 ASC 浇注料的 110°C ， 1100°C ， 1500°C 烧后常温强度、 1450°C 高温抗折强度、 1100°C 水冷抗热震性能、抗氧化性能、耐磨性能等的影响，并研究对比抗高炉渣的侵蚀情况，结果表明：（1）致密烧结刚玉从显微结构来看，具有和板状烧结刚玉相类似的闭合微气孔结构，且具有独特的微晶结构。微孔和微晶结构皆可以有效吸收热震时产生的内应力，引入致密烧结刚玉的浇注料具有更好的抗热震稳定性能。（2）引入致密烧结刚玉的试样，相比引入致密电熔刚玉的试样，具有相似的施工性能，且具有相当甚至更高的抗折和耐压强度。（3）从耐磨性方面的数据来看，致密烧结刚玉试样的耐磨性能要优于致密电熔刚玉试样的耐磨性（4）采用无硅灰体系铁沟料中，致密烧结刚玉体密相比致密电熔刚玉体密较低，同比条件下引入致密烧结刚玉浇注完成一条铁沟所需的材料总量要降低 5% 左右，对于吨铁结算的铁沟，可显著降低耐材成本。

关键词： ASC 浇注料；致密刚玉；抗渣性能；高温抗折；抗热震性能；耐磨性能

目前， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质（以下简称 ASC 浇注料）浇注料因其良好的使用性能，仍为高炉出铁沟的常用材质体系^[1-4]。随着高炉大型化的发展，且高炉出铁条件越来越苛刻，对高炉出铁沟用材料的性能要求越来越高，要求 ASC 浇注料具有良好的施工性能，节约施工时间，同时还要具有良好的中低温强度，以及高温强度指标和良好的抗渣性能^[5-6]等。为了提高材料的抗热震性能和抗渣性能，ASC 铁沟料会引入碳化硅和碳源，而铁沟用材料在使用过程中会因暴露在空气中被氧化，造成材料结构疏松，强度变低甚至损毁。另外，铁沟料在使用过程中要承受铁水的冲刷，因此，要求材料具有良好的耐磨性能。

目前常用的铁沟浇注料体系，一种是含有少量硅灰（1-3%）的 ASC 浇注料，引入的少量硅灰可以显著提高浇注料的施工性能，但也会因液相生成，造成浇注料的高温强度变差。另外一种为不含硅灰的 ASC 铁沟浇注料，由于缺少二氧化硅超微粉的填充作用，致使 ASC 浇注料施工所需加水量增加且和易性变差，此原因正是制约目前无硅灰体系 ASC 浇注料不能大面积推广的原因。本研究采用上述两种体系为基础，引入不同的刚玉骨料（板状烧结刚玉、致密烧结刚玉、致密电熔刚玉），分别研究对比不同种类的刚玉骨料对两种体系 ASC 浇注料性能的影响，分别研究对比抗高炉渣的侵蚀情况、耐磨性能、各项常规及高温性能，并配合相应 LISAL22RABL 双峰氧化铝微粉，以此改善无硅灰体系铁沟浇注料的施工性能及各项性能指标。

1 试验

1.1 原料及试验方案

试验用原料有：棕刚玉（8-5mm），致密电熔刚玉（5-0mm）、板状烧刚玉 LITAL99（5-0mm），致密烧刚玉 LITAL-DSC(5-0mm)，双峰氧化铝微粉 LISAL22RABL(D50=2.13 μ m, 双峰分布), 97SiC(1-0mm, 180目), 中温球状沥青（软化点, 120 $^{\circ}$ C), 威卡 71 纯铝酸钙水泥, 98 级单质硅粉, 96 级硅灰, 在无硅灰体系铁沟料中采用减水剂 ZX2（缓凝型），ZD2（促凝型）。主要原料的化学成分见表 1，采用上述原料，按照骨料与基质 70:30 的质量比进行配料，具体的配方比例见下表 2。

表 1 主要原料的化学组成

原料	气孔率 (%)	体密 (g/cm ³)	吸水率 (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
板状烧刚玉	4.0	3.56	1.1	0.04	99.36	0.12	/	0.32
致密烧刚玉	2.7	3.65	0.8	0.04	99.60	0.04	/	0.28
电熔棕刚玉	2.2	3.85	0.7	0.29	95.10	0.10	/	0.11
致密电熔刚玉	1.5	3.89	0.5	0.40	99.20	0.03	/	0.08
97SiC	/	/	/	97.49 (SiC)	/	0.53	/	/
96SiO ₂ 微粉	/	/	/	94.39	0.42	0.13	0.42	0.24
威卡 71 水泥	/	/	/	0.2	70.4	0.16	28.93	0.41

表 2 试验配比 (wt%)

原料	T1	D1	F1	T2	D2	F2
电熔棕刚玉 (8-5mm)	20	20	20	20	20	20
板状烧刚玉 (5-0mm)	45	/	/	47	/	/
致密烧刚玉 (5-0mm)	/	45	/	/	47	/
致密电熔刚玉 (5-0mm)	/	/	45	/	/	47
97 碳化硅 (1-0mm, ≤ 0.088 mm)	19	19	19	19	19	19
SiO ₂ 微粉	2	2	2	0	0	0
LISAL22RABL	8	8	8	8	8	8
Si 粉+球状沥青	3	3	3	3	3	3
威卡 71 水泥	3	3	3	3	3	3
减水剂 (三聚)	0.2	0.2	0.2	/	/	/
减水剂 (ZX2, ZD2)	/	/	/	0.8	0.8	0.8

1.2 试验制备及性能检测

按照上述表 2 中所列的比例配料，并在塑料袋中预混合，然后在在 NRJ-411A 型水泥胶砂搅拌机中干混 1min，湿混 2min。将混好的浇注料倒入 40 \times 40 \times 160mm 三联钢模具中振动成型，试样经 24h 室温养护后脱模，于 110 $^{\circ}$ C 下烘干 24h，分别在 1100 $^{\circ}$ C 和 1500 $^{\circ}$ C 下氧化气氛处理 3h。分别测量热处理后试样的烧后线变化、常温抗折强度、耐压强度、体积密度和显气孔率等性能指标。并在热震试验炉内测试试样 1100 $^{\circ}$ C 水冷后的残余抗折强度保持率。

将制作好的长条样，经过 1500 $^{\circ}$ C \times 3h 氧化气氛热处理后测试 1450 $^{\circ}$ C \times 0.5h 的高温抗折性能。制作 70 \times 70 \times 70mm (上孔 ϕ 30mm, 下孔径 20mm) 抗渣试块，装入宝钢某高炉铁沟渣，渣样成分分析见下表 3，观察不同骨料对 ASC 浇注料的抗渣性能影响，耐磨性实验按照 GB/T 18301-2001 标准执行。

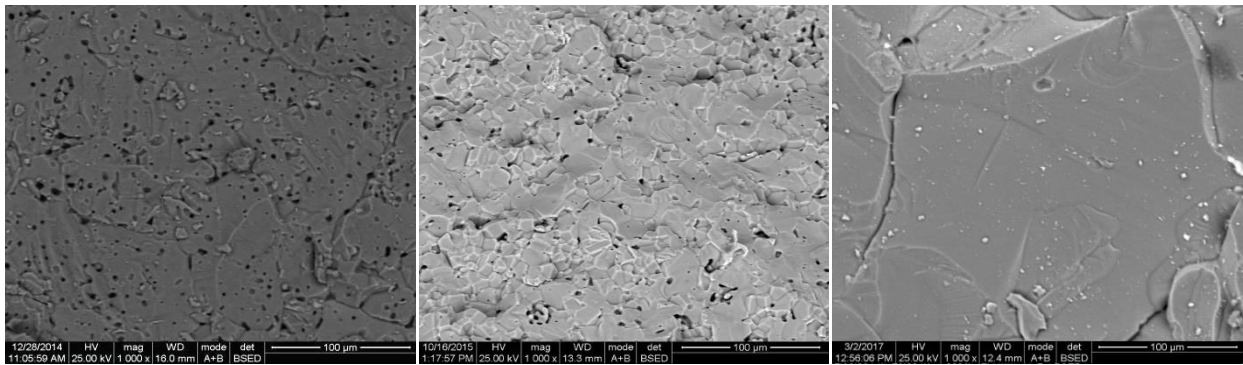
表 3 宝钢高炉铁沟渣成分分析 (wt%)

高炉渣 (宝钢)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
含量	36.80	14.73	0.69	36.07	9.9	0.29	0.26	0.07	0.48

2 结果与分析

2.1 不同骨料的理化性能及显微结构照片比较

表 1 中示出了三种不同刚玉骨料的理化性能，从表 1 中可以看出，致密烧结刚玉气孔率为 2.7%，介于板状烧结刚玉和致密电熔刚玉，从吸水率来看板状烧结刚玉最高，其余两种刚玉的吸水率较接近。



(a) 板状烧结刚玉

(b) 致密烧结刚玉

(c) 致密电熔刚玉

图 1 不同种类刚玉骨料的显微结构图片

图 1 示出的为三种刚玉的显微结构照片，板状烧结刚玉晶粒发育中等（50-100 μm ），具有较多的闭气孔存在。致密电熔刚玉则具有非常致密的结构，内部基本没有闭气孔。致密烧结刚玉从显微结构照片可以看出，其具有和板状烧结刚玉相类似的闭合微气孔结构，气孔尺寸在 3-5 μm ，且具有微晶结构，晶粒尺寸 20 μm 左右。此微气孔和微晶结构正是致密电熔刚玉无法比拟的，能够有效吸收热震时产生的内应力，使得浇注料具有更好的抗热震稳定性能。

另外，从体密来看，致密烧结刚玉 3.65g/cm³，相比致密电熔刚玉 3.89g/cm³的体密降低了 6%左右，相同的加水量情况下，采用致密烧结刚玉浇注完成一条铁沟所需的材料总量相比采用致密电熔刚玉的浇注料要降低 5%左右，对于吨铁结算的铁沟，可显著降低耐材的成本。

2.2 不同刚玉骨料对 ASC 铁沟料的施工性能的影响

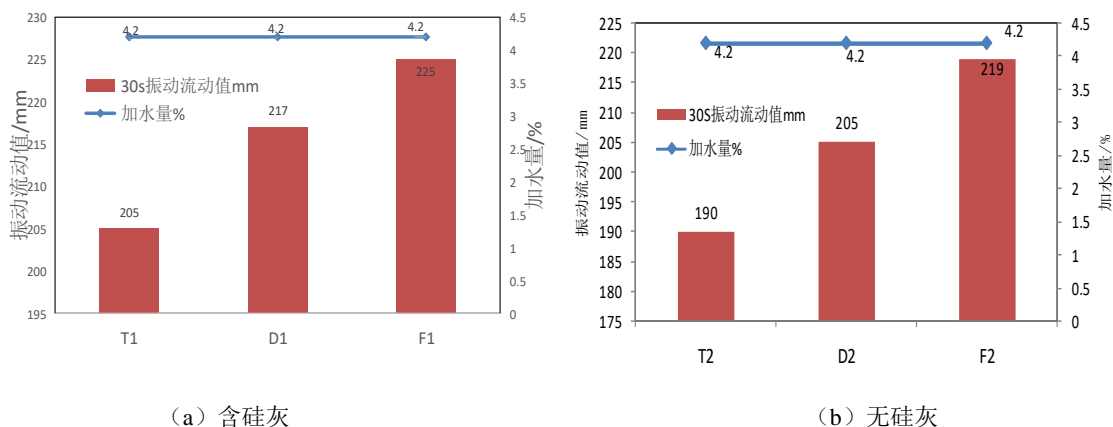


图 2 不同骨料对铁沟浇注料的流动性影响

实验中采用威卡 71 水泥作为结合剂，试样的脱模强度基本处于同一水平，2.0-2.6MPa 之间浮动。10-12 $^{\circ}\text{C}$ 左右的室温下初凝时间 4-6 个小时。材料基质部分引入 8%的 LISAL22RABL 双峰氧化铝微粉，搅拌完成的浇注料，采用普通胶砂振动台（振幅 0.3-0.6mm，2652 次/min），测定 30s 振动流动值，图 2 示出了不同种类骨料对含硅灰和无硅灰体系铁沟浇注料的流动值影响。

从图 2 (a) 中可以看出, 加水量为 4.2% 时, 铁沟浇注料即具有较大的施工流动值, 施工性能良好, 试样 D1 的施工流动值居中, F1 的流动值最大。图 2 (b) 示出了无硅灰体系中, 不同骨料对浇注料施工性能的影响。在无硅灰体系浇注料中采用减水剂 ZX2, ZD2, 引入的 LISAL22RABL 双峰氧化铝微粉, 由于双峰分布的特性, 代替硅灰填充的作用, 最大限度的降低施工所需加水量, 使得无硅灰体系的铁沟料在较低加水量 (4.2%) 的情况下, 具有较高的流动值, 从图 2 (b) 中可以看出, 其中引入致密烧结刚玉的 D2 试样具有和引入致密电熔刚玉的 F2 试样具有相近的流动值, 施工性能良好。

2.3 不同刚玉骨料对 ASC 铁沟料常温物理性能的影响

加入不同种类的刚玉骨料, 对浇注料的线变化率影响见图 3。从图 3 (a) 中可以看出, 含硅灰体系

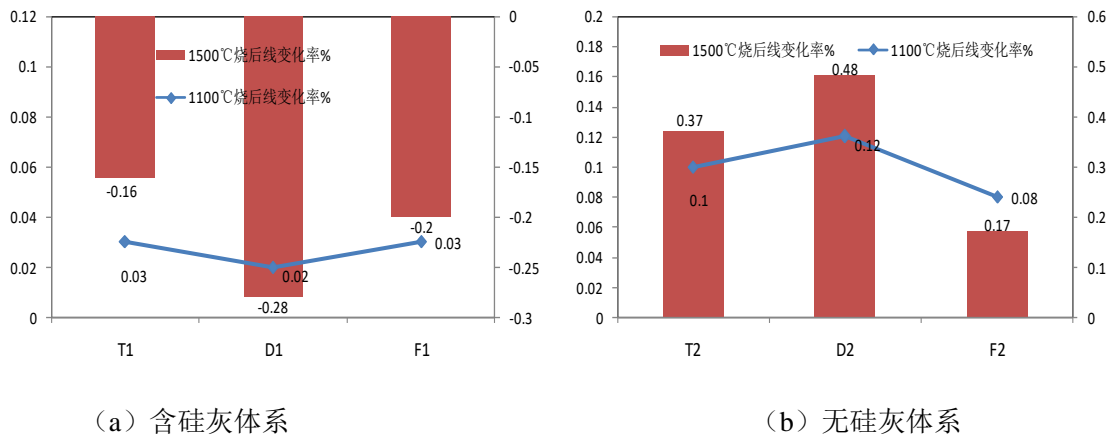


图 3 不同骨料对铁沟浇注料的线变化率影响

中 1100°C 烧后呈现微膨胀, 线变化率差别较小, 处于同一数量级上面。引入三种骨料的浇注料, 经过 1500°C 烧成之后表现出了不同程度的收缩, 收缩量处在同一级别上。这与加入的硅灰有一定的关系, 加入的硅灰在高温下形成液相, 造成材料收缩, 促进材料的烧结。从图 3 (b) 中可以看出, 在无硅灰体系中, 经过 1100°C 和 1500°C 烧成之后均表现出了不同程度的膨胀, 其中 D2 和 T2 试样的膨胀量基本上处于同一个数量级, 相比之下 F2 试样最低。

图 4 示出了随着不同刚玉骨料的加入, ASC 浇注料烧后体密和显气孔率变化的情况。从图 4 (a) (b) 两幅图片可以看出, 在含硅灰体系中不同的骨料对浇注料的体密影响不大, 体密都在 2.98-3.01g/cm³。显气孔率方面则相应的与体密表现出了相反的规律, 总体来看, 含硅灰体系中, 经过 1500°C 烧后的显气孔率相比 1100°C 的要低, 体密相当, 这与加入的硅灰会提前形成一层高粘度的玻璃相, 阻止材料的进一步氧化疏松, 并起到填充气孔的作用有关。

从图 4 (c) (d) 两幅图片可以看出, 在无硅灰体系中不同的骨料对浇注料的体密的影响较大, 骨料的体密越大, 则浇注完成的试样的体密越大, 符合通常的规律。T2 与 D2 试样体密相差不大, 而 D2 试样较 F2 烘干体密小了接近 6%, 此项体密降低量, 如果在吨铁承包铁沟中使用, 则会带来接近 5% 的材料节约量, 可显著降低耐材的成本。

从图 5 (a) (b) 中可以看出在含硅灰体系中, 1100°C 烧后 D1 试样的耐压强度略高于其余两组试样, 1500°C 烧后表现出了相同的规律, 抗折强度处于中高水平 (11MPa 左右)。从图 5 (c) (d) 可以看出, 在无硅灰体系中经过 1100°C 烧后, 引入三种刚玉的强度均处于同一水平, 而经过 1500°C 烧后, 则引入致密烧结刚玉的 D2 试样较其他两组试样略高。从图 5 中示出的含硅灰和无硅灰体系中浇注料对比后不难发现,

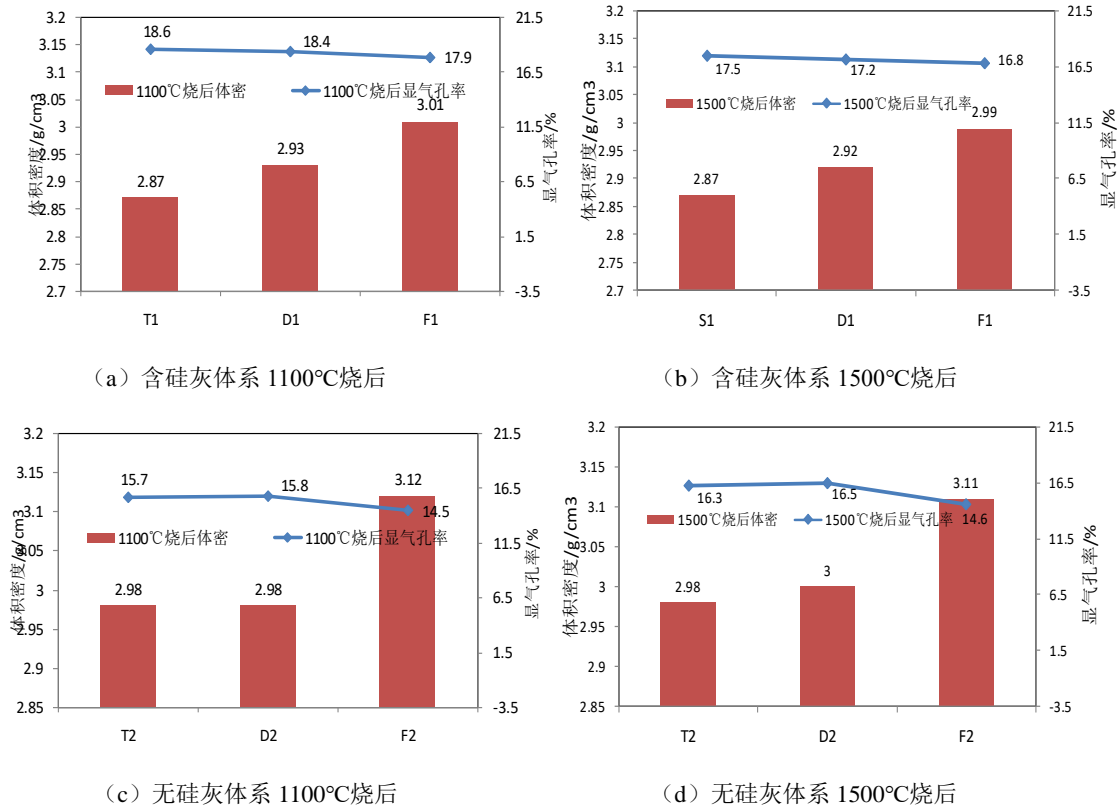


图 4 不同骨料对浇注料烧后体密、显气孔率影响

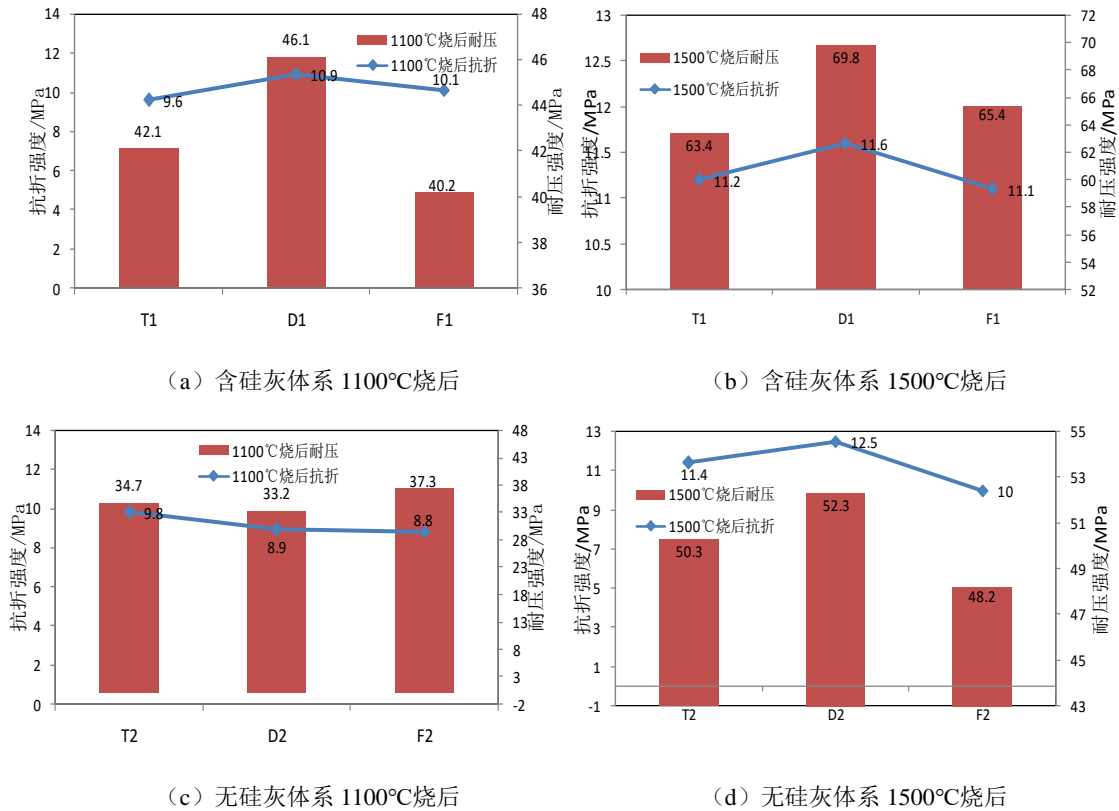


图 5 不同骨料对浇注料烧后常温强度的影响

经过 1500°C烧后，相同的条件下不含硅灰的浇注料具有略高的抗折强度，而抗压强度则较低，但是基本处于一个较高的水平 (>50MPa)，能够满足铁沟浇注料的使用要求。

2.4 不同骨料对 ASC 浇注料的高温抗折强度的影响

从图6(a)可以看出,含硅灰体系中引入三种不同的刚玉骨料,测试1450°C×0.5h高温抗折性能,高温抗折强度均不高,D1试样强度略高于F1试样。高温抗折较低,与加入的SiO₂微粉有关系,本实验中引入2%的SiO₂微粉和3%的水泥,在高温的情况,由于CaO和SiO₂的引入,能够与基质中的Al₂O₃等形成钙长石、钙铝黄长石、铝酸三钙等低熔物液相,使得浇注料的高温抗折强度降低,以及抗侵蚀性等高温使用性能均可能变差^[7-9]。

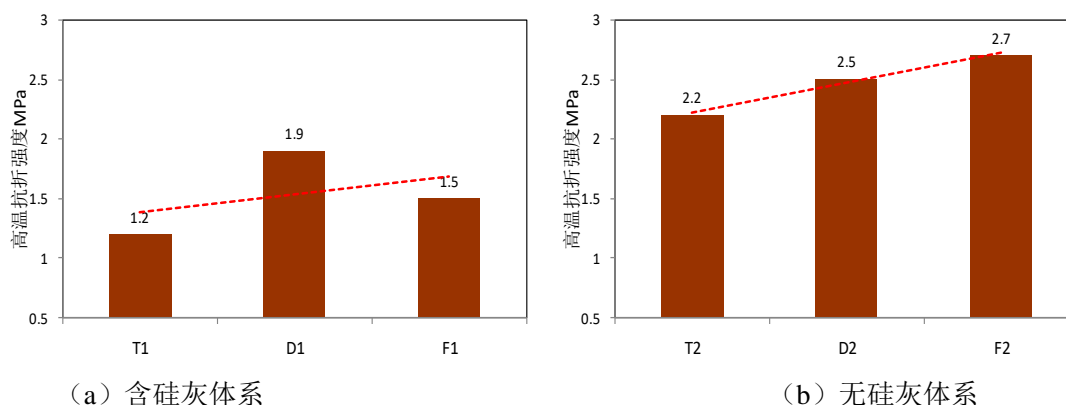


图6 不同骨料对浇注料高温抗折强度的影响

然而,从图6(b)中可以看出,在无硅灰体系中,引入三种不同骨料的试样高温抗折强度均>2.2MPa,相比含硅灰系统高温抗折强度提升较多。加入的铝酸钙水泥与氧化铝微粉,在1450°C以上便可以形成CA₆,穿插于骨料基质之间,起到增强作用。

2.5 不同骨料对 ASC 浇注料的抗热震稳定性的影响

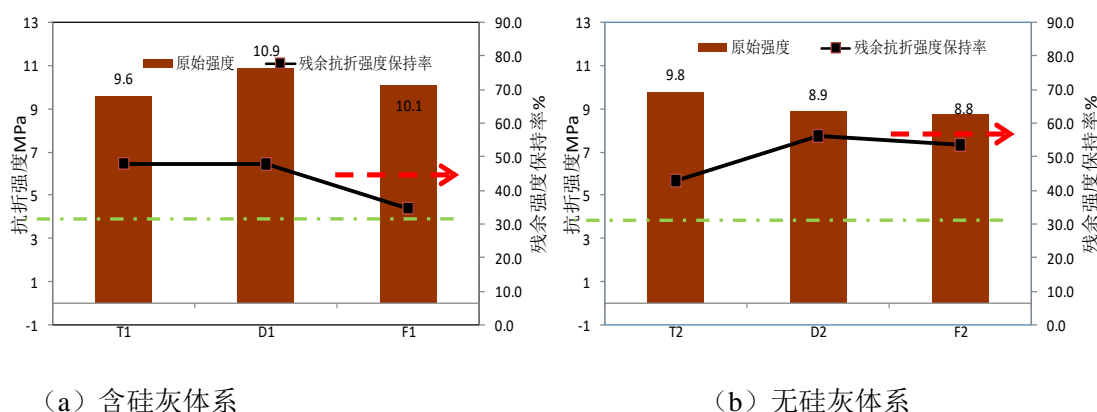


图7 不同骨料对含硅灰浇注料的抗热震性能影响

从图7(a)可以看出,在含硅灰体系浇注料中,引入致密烧结刚玉D1试样的残余抗折保持率最高,接近50%,F1的残余抗折保持率最低,只有30%左右。从图7(b)中可以发现同样规律,引入致密烧结刚玉的D2试样,具有较高的残余抗折强度保持率。总体来看,采用相同骨料的配方,含硅灰体系的铁沟浇注料的抗热震稳定性较差,无硅灰体系铁沟料的热震稳定性则较好,经过1100°C一次水冷之后,残余抗折强度保持率都在40%以上,且试样表面没有微小裂纹的产生。分析其原因,含硅灰体系中,由于硅灰的引入和碳化硅的氧化,在高温的情况下便产生一层玻璃相包裹在试验的表面。此玻璃相虽然可以很好的阻

止氧气的进入，避免试样的进一步氧化，但是含有大量玻璃相的含硅灰浇注料，冷却之后脆性明显增加，则热震稳定性势必变差。

引入致密烧结刚玉的 D1（含硅灰）和 D2（无硅灰），均具有较高的残余抗折强度保持率，与致密烧结刚玉的微气孔和微晶结构设计有一定的关系。微气孔和微晶结构都能一定程度上吸收温度梯度所产生的热应力，从而缓解浇注料由于温度急剧变化带来的热震损毁。从这一点来看，致密电熔刚玉则由于其致密的结构，加入浇注料中会对浇注料的热震稳定性带来不利的影响。

2.6 不同骨料对 ASC 浇注料抗渣性能的影响

试样经宝钢某高炉渣侵蚀之后的切面照片见下图 8 和图 9，从图中可以看出，各个试样的抗渣侵蚀能力都较好，渣蚀界面都较清晰，没有出现非常明显的渣蚀现象。说明浇注料抗渣侵蚀和抗润湿的能力较强，可以很好的抵御高炉渣的侵蚀。但是在空气、渣和浇注料三相交界处，由于碳的氧化比较明显，使浇注料

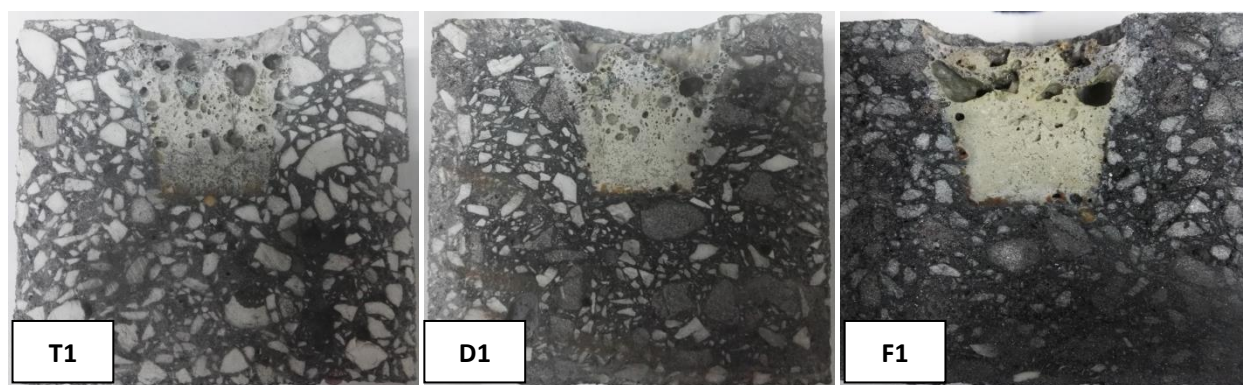


图 8 不同骨料对含硅灰浇注料抗渣性能影响（1500°C×3h）

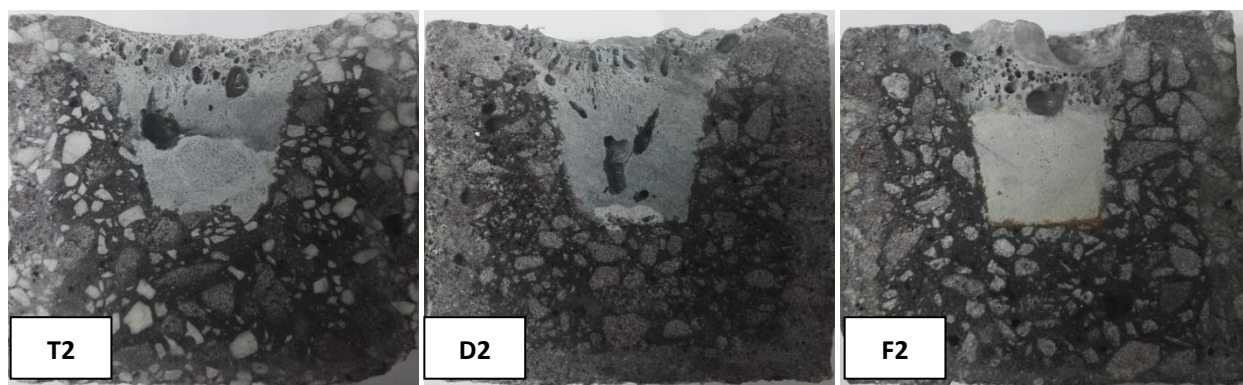


图 9 不同骨料对无硅灰浇注料抗渣性能影响（1500°C×3h）

结构疏松，引入三种不同骨料的浇注料均出现了部分的侵蚀现象。直观来看，无论是在含硅灰和无硅灰体系中，引入致密烧结刚玉的试样抗渣性和引入致密电熔刚玉的试样具有相当的抗渣蚀性能，S1 和 S2 则表现不是很好。当然，除去骨料的影响外，试样的抗渣性能的好坏主要决定于基质的组成和试样的致密性、以及氧化的机理等因素。

2.7 不同骨料对 ASC 浇注料抗氧化性能的影响

图 10 和图 11 列出了两种体系的 ASC 浇注料经过 1500°C 烧成之后的试样的氧化情况。从图 10 中可

可以看出，引入不同刚玉骨料的试样，均具有非常好的抗氧化性能，从试样的切面看，几乎看不到氧化层，且试样表面比较平滑，没有出现较大的鼓泡。一层均匀玻璃相均匀的附着在试样表面，有效的阻止了试样的中心部位的氧化。从图 11 中可以看出，试样均不同程度的出现了氧化现象，氧化面积相当。单从抗氧化性能来看，引入硅灰对试样抗氧化性能的提升有较大的帮助。在抗氧化方面，主要受基质的影响较大，骨料的影响效果则不明显。从抗氧化性来看，引入三种刚玉的试样相当。

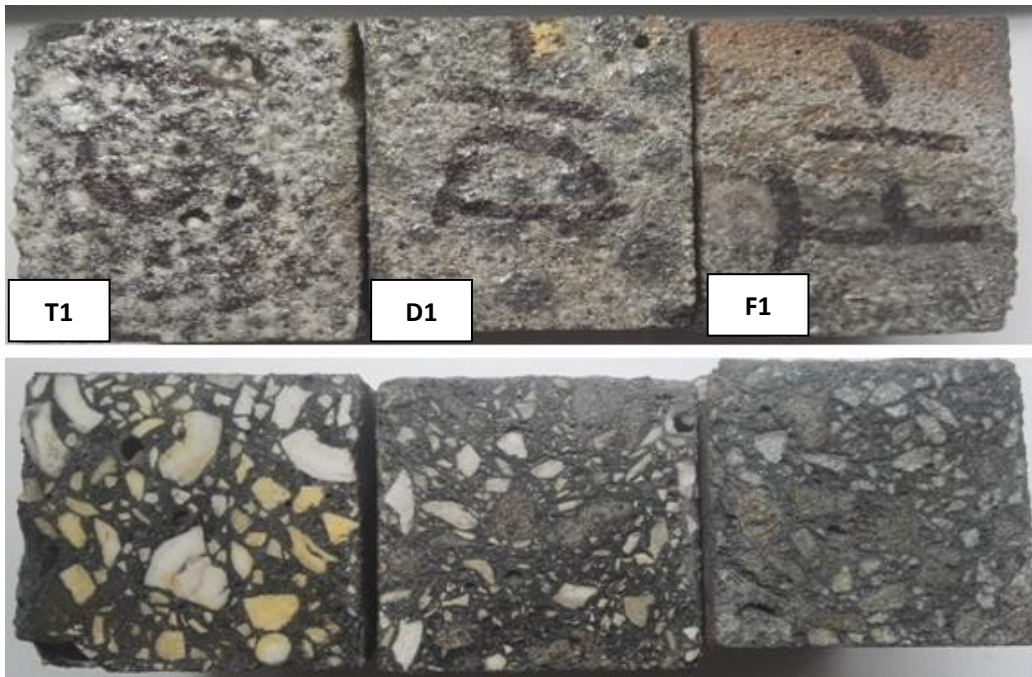


图 10 含硅灰浇注料 1500°C处理表面和抗氧化情况

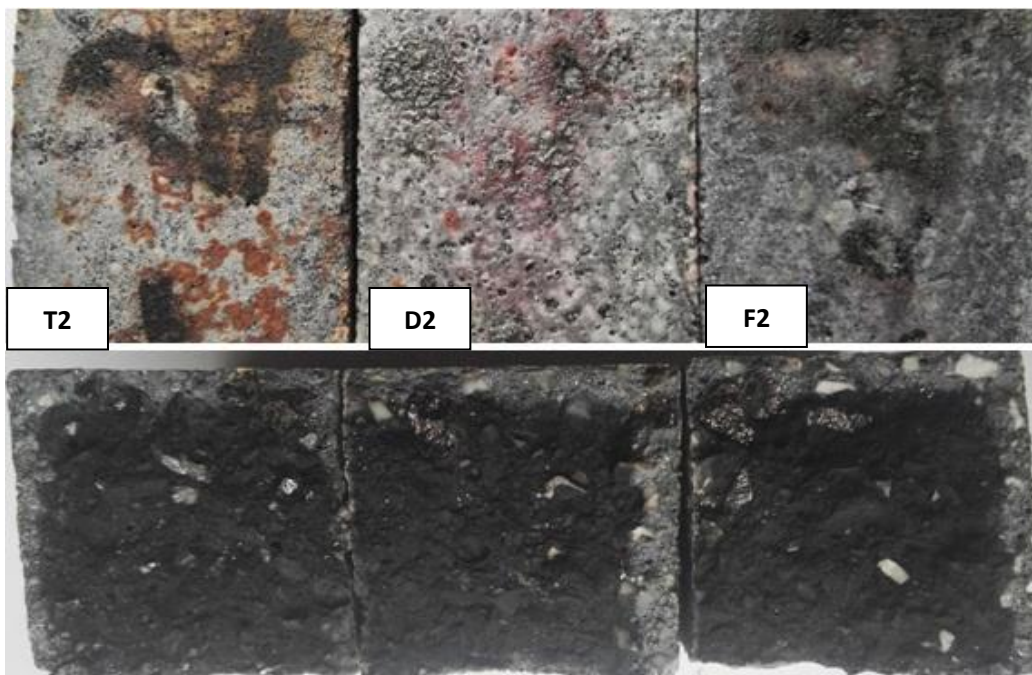


图 11 无硅灰浇注料 1500°C处理表面和抗氧化情况

2.8 不同骨料对 ASC 浇注料耐磨性能的影响

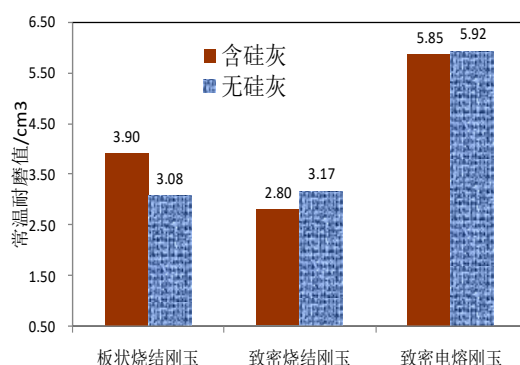


图 12 不同刚玉骨料对试样耐磨性的影响

图 12 示出的是经过 $1500^{\circ}\text{C}\times 3\text{h}$ 烧后, 测试常温耐磨性能的对比情况。从图 12 中可以看出, 无论是含硅灰和无硅灰体系中, 板状烧结刚玉和致密烧结刚玉的耐磨性指标均优于引入致密电熔刚玉试样, 因材料耐磨性的好坏不仅取决于骨料的耐磨性好坏, 同时受基质的强度, 以及基质与骨料的结合强度的影响较大。因此, 从本研究的结果来看, 虽然致密电熔刚玉相比致密烧结刚玉体密和致密度大, 但是在铁沟料体系中, 引入致密烧结刚玉的试样具有优于致密电熔刚玉试样的耐磨性能。

3 结论

(1) 致密烧结刚玉从显微结构来看, 具有和板状烧结刚玉相类似的闭合微气孔结构, 且具有独特的微晶结构。微孔和微晶结构皆可以一定程度上吸收热震时产生的内应力, 从本研究的试验结果来看, 引入致密烧结刚玉会使得浇注料具有更好的抗热震稳定性能。

(2) 引入致密烧结刚玉的试样, 相比引入致密电熔刚玉的试样, 具有相似的施工性能, 且具有相当甚至更高的抗折和耐压强度。

(3) 无硅灰体系中采用 LISAL22RABL 双峰氧化铝微粉和 ZX2、ZD2 减水剂, 可以很好的降低加水量, 且大大提升无硅灰体系浇注料的高温抗折性能, 相比含硅灰体系有大幅提升, 可以有效解决无硅灰体系由于硅灰的缺失带来流动性变差的问题。

(4) 从耐磨性方面的数据来看, 引入致密烧结刚玉试样的耐磨性能要优于致密电熔刚玉试样的耐磨性。

(5) 在无硅灰体系中, 引入致密烧结刚玉的浇注料体密相比引入致密电熔刚玉体密低 4-6%, 同比条件下浇注完成一条铁沟所需的材料总量要降低约 5% 左右, 对于吨铁结算的铁沟, 可显著降低耐材的成本。

参考文献

- [1] 万媛媛, 龚仕顺, 何见林, 等. 球状沥青对高炉出铁沟 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2015, 49(1): 123-124.
- [2] 惠先磊, 张海燕, 等. 氮化硅铁对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 系铁沟浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2013, 47(4): 263-266.
- [3] 魏建修, 樊海兵, 薛海涛, 等. 矾土骨料对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 铁沟浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2013, 47(4): 274-277.
- [4] 赵臣瑞, 张三华, 王冠, 等. 造粒石墨加入量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 质浇注料性能的影响[J]. 耐火材料, 2014, 48(1): 54-57.

-
- [5] 李朝云,涂军波,魏军从. Si_3N_4 加入量对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 铁沟浇注料性能的影响. 耐火材料[J],2009,43(4):260-262.
- [6] 姚春站,马学军. 炭黑在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ 出铁沟浇注料中的应用[J]. 耐火材料,2013,47(1):188-191.
- [7] 代洁,方昌荣,彭云涛,等. 新型快干浇注料的研制和应用[J]. 工业炉,2011,33(1):49-52.
- [8] 李志刚,张振燕,任刚伟. 硅溶胶结合刚玉和刚玉-莫来石浇注料的性能研究[J]. 耐火材料,2012,46(2):90-95
- [9] Samanta A K. Effect of calcium aluminate binder and micro-silica on thermo-mechanical properties of low cement castables[C]. UNITECR 2011,Kyoto,Japan,2011:No. 3I-D-11.